



BREVET D'INVENTION 6

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

26 SEP. 2000

Fait à Paris, le

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE

26 bis, rue de Saint Petersburg
75800 PARIS Cédex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04
Télécopie : 01 42 93 59 30

THIS PAGE BLANK (USPTO)

NOTIFICATION DU NUMÉRO D'ENREGISTREMENT NATIONAL

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

Confirmation d'un dépôt par télécopie ☐

Cet imprimé est à remplir en lettres capitales

08 540c W/170299

DATE DE REMISE DES PIÈCES <u>11.10.99</u> N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL 9912744 DÉPARTEMENT DE DÉPÔT <u>99</u> DATE DE DÉPÔT 11 OCT. 1999		1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE Manufacture Française des Pneumatiques MICHELIN (Mandataire 422-5/S.020) Michel BOLINCHES Service SGD/LG/PI - LAD 63040 CLERMONT-FERRAND CEDEX 09 n° du pouvoir permanent : PG 7112/7107 références du correspondant : P10-1150 téléphone : 04 73 23 71 71									
2 DEMANDE Nature du titre de propriété industrielle <input checked="" type="checkbox"/> brevet d'invention <input type="checkbox"/> demande divisionnaire <input type="checkbox"/> certificat d'utilité <input type="checkbox"/> transformation d'une demande de brevet européen <input type="checkbox"/> demande initiale		<input type="checkbox"/> brevet d'invention <input type="checkbox"/> certificat d'utilité n° date									
Établissement du rapport de recherche <input type="checkbox"/> différé <input checked="" type="checkbox"/> immédiat Le demandeur, personne physique, requiert le paiement échelonné de la redevance <input type="checkbox"/> oui <input type="checkbox"/> non											
Titre de l'invention (200 caractères maximum) Catalyseur solide supporté utilisable pour la polymérisation de diènes conjugués, son procédé de préparation et procédé de polymérisation de diènes conjugués utilisant ce catalyseur.											
3 DEMANDEUR (S) n° SIREN : <u>4 . 1 . 4 . 6 . 2 . 4 . 3 . 7 . 9</u> code APE-NAF : . . . Nom et prénoms (souligner le nom patronymique) ou dénomination 1) Société de Technologie MICHELIN 2) MICHELIN Recherche et Technique S.A.		Forme juridique Société Anonyme Société Anonyme									
Nationalité (s) Adresse (s) complète (s) 1) 23 rue Breschet - 63000 CLERMONT-FERRAND Pays : France 2) Route Louis Braille 10 et 12 - 1763 GRANGES-PACCOT Pays : Suisse											
En cas d'insuffisance de place, poursuivre sur papier libre <input type="checkbox"/>											
4 INVENTEUR (S) Les inventeurs sont les demandeurs <input type="checkbox"/> oui <input checked="" type="checkbox"/> non Si la réponse est non, fournir une désignation séparée											
5 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES <input type="checkbox"/> requise pour la 1ère fois <input type="checkbox"/> requise antérieurement au dépôt ; joindre copie de la décision d'admission											
6 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE <table border="1"> <thead> <tr> <th>pays d'origine</th> <th>numéro</th> <th>date de dépôt</th> <th>nature de la demande</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td> </td> <td> </td> <td> </td> <td> </td> </tr> </tbody> </table>				pays d'origine	numéro	date de dépôt	nature de la demande				
pays d'origine	numéro	date de dépôt	nature de la demande								
7 DIVISIONS antérieures à la présente demande n° date n° date											
8 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (nom et qualité du signataire) <u>N. Bolinches</u>		SIGNATURE DU PRÉPOSÉ À LA RÉCEPTION SIGNATURE APRÈS ENREGISTREMENT DE LA DEMANDE À L'INPI									

DÉPARTEMENT DES BREVETS


26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1. / 1.

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

08 113 W / 260899

Vos références pour ce dossier (facultatif)		P10-1150	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		99/12744	
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)			
Catalyseur solide supporté utilisable pour la polymérisation de diènes conjugués, son procédé de préparation et procédé de polymérisation de diènes conjugués utilisant ce catalyseur.			
LE(S) DEMANDEUR(S) :			
. Société de Technologie MICHELIN			
. MICHELIN Recherche et Technique S.A.			
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		BARBOTIN	
Prénoms		Fanny	
Adresse	Rue	56, me Aristide Briand boulevard	
	Code postal et ville	63000	CLERMONT-FERRAND
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		BOISSON	
Prénoms		Christophe	
Adresse	Rue	155 rue Léon Blum	
	Code postal et ville	69100	VILLEURBANNE
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		SPITZ	
Prénoms		Roger	
Adresse	Rue	30 rue Jean Broquin	
	Code postal et ville	69006	LYON
Société d'appartenance (facultatif)			
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)			
Pour MFPM Mandataire 422-S/S.020 Michel BOLINCHES			

La présente invention concerne un catalyseur solide supporté utilisable pour la polymérisation de diènes conjugués, un procédé de préparation dudit catalyseur et un procédé de polymérisation de diènes conjugués consistant à utiliser ledit catalyseur. L'invention s'applique par exemple à un catalyseur comprenant un support solide à base de silice.

5

L'utilisation de terres rares pour la préparation de catalyseurs destinés à polymériser des diènes conjugués est bien connue de l'homme de l'art. Une condition requise pour que le catalyseur préparé présente une activité satisfaisante est que la terre rare soit suffisamment dispersée dans le solvant de polymérisation.

10

Le document de brevet européen EP-A-856 530 divulgue l'utilisation de dérivés organiques de terres rares pour préparer un catalyseur solide supporté. Ces dérivés organiques sont connus pour être solubles dans les solvants hydrocarbonés de polymérisation et, par conséquent, pour obtenir une bonne dispersion de la terre rare correspondante dans le solvant.

15 Le catalyseur décrit dans ce document est préparé en faisant réagir dans un tel solvant un support solide inorganique à base de silice,

- d'une part, avec un chlorure d'alkyl aluminium puis avec une solution comprenant un dérivé organique de terre rare tel qu'un carboxylate de néodyme et,

- d'autre part, avec un co-catalyseur constitué d'un alkyl aluminium ou d'un hydrure d'alkyl aluminium.

20

Un inconvénient majeur de ce catalyseur réside dans la nécessité de synthétiser au préalable ce dérivé organique de terre rare en vue de la préparation dudit catalyseur.

Le document de brevet européen EP-A-637 589 décrit des catalyseurs homogènes, c'est-à-dire non supportés, qui sont à base d'un halogénure de terre rare et qui sont utilisables pour la polymérisation de diènes conjugués. Ces catalyseurs répondent à la formule $M(Ar)(AlX_3R)_3$, et ils sont préparés par réaction d'exactly 1,5 équivalents d'un trialkyl aluminium avec un complexe répondant à la formule $M(Ar)(AlX_4)_3$ (dans ces formules, M est une terre rare telle que le néodyme, Ar un solvant hydrocarboné aromatique tel que le toluène, Al un atome d'aluminium et X un halogène).

25

30

Pour la méthode détaillée de préparation d'un tel complexe de formule $M(Ar)(AlX_4)_3$, on pourra se reporter à l'article de H. Liang, Q. Shen, J. Guan et Y. Lin - Journal of organometallic chemistry, 474 (1994), pp. 113-116.

Un inconvénient majeur de ce catalyseur homogène est que son activité dépend
5 étroitement du rapport aluminium / terre rare.

Ainsi, en présence d'un large excès de trialkyl aluminium, on n'obtient plus le catalyseur homogène précité de formule $M(Ar)(AlX_3R)_3$, mais on observe une dissociation dudit complexe de formule $M(Ar)(AlX_4)_3$ qui conduit à la formation d'un trihalogénure de terre rare, de formule MX_3 (voir l'article de New. J. Chem. (1995) 19, pp. 713-722).

10

A l'instar du document EP-A-637 589 précité, l'article de Hu Jing-Yu, Tian He-Qin, Shen Qi, et Liang Hong-Ze - Chinese Science Bulletin, Vol. 37, n° 7, pp. 566-570 (1992) décrit un catalyseur homogène pour la polymérisation de l'isoprène. Ce catalyseur non supporté est obtenu par réaction d'un complexe de formule $Nd(C_6H_6)(AlCl_4)_3$ avec un trialkyl
15 aluminium (où Nd est le néodyme et C_6H_6 est le benzène).

Ce catalyseur se différencie de celui décrit dans ledit document EP-A-637 589 par la possibilité d'utiliser des rapports aluminium / néodyme pouvant atteindre des valeurs plus élevées, telles que 30 ou 40, pour l'obtention d'un catalyseur présentant une activité catalytique satisfaisante lors de la réaction de polymérisation de l'isoprène.

20 Cependant, un inconvénient majeur de ce catalyseur homogène réside dans les valeurs réduites de viscosité et de taux d'enchaînements cis 1, 4 qu'il procure pour les polyisoprènes obtenus.

Le but de la présente invention est de remédier à ces inconvénients.

25

A cet effet, un catalyseur solide supporté selon l'invention, utilisable pour la polymérisation des diènes conjugués, comprend le produit de la réaction

A) d'un complexe représenté par la formule $M(Ar)(AlX_4)_3$, où M est un métal de terre rare choisi parmi les métaux ayant un numéro atomique compris entre 57 et 71 dans le tableau
30 périodique des éléments de Mendeleev, où Ar est un solvant hydrocarboné aromatique, où Al

est un atome d'aluminium et où X est un atome d'un halogène pouvant être le fluor, le chlore, le brome ou l'iode,

B) d'un support solide comprenant au moins un composé d'oxyde métallique inorganique.

5

◇ Selon un premier exemple de réalisation de l'invention, ce catalyseur est préparé en trois étapes:

* Dans une première étape, on prépare le support solide précité.

10

Ce support est tel qu'il comprend, à titre de composé d'oxyde métallique inorganique, au moins un composé solide poreux, par exemple à base de silice ou à base d'autres composés poreux communément utilisés en catalyse par l'homme du métier, tels que l'oxyde de magnésium ou l'alumine.

15

Ce support solide peut également comprendre un mélange de ces composés inorganiques poreux.

A titre préférentiel, on utilise, à titre de composé d'oxyde métallique inorganique, une silice dont la surface spécifique est sensiblement comprise entre 200 et 360 m²/g.

20

Ce support solide peut être obtenu uniquement par une déshydratation suivie, dans certains cas, d'une déshydroxylation partielle par traitement thermique sous vide, du ou des composés d'oxydes métalliques inorganiques. La température de ce traitement thermique éventuel est sensiblement comprise entre 100° C et 1000° C, et avantageusement entre 300° C et 800° C.

25

De préférence, le support solide est obtenu par réaction ultérieure du ou des composés d'oxydes métalliques ainsi traités avec un acide de Lewis de formule M'X_n, où n est un nombre entier allant de 3 à 5, où X représente un atome d'un halogène pouvant être le fluor, le chlore, le brome ou l'iode et où M' est un métal dont le numéro atomique Z vérifie l'une au choix des deux conditions suivantes:

$Z \in \{5; 13; 22; 26; 40; 50; 51; 72\}$, et

Z allant de 57 à 71.

30

A titre encore plus préférentiel, M' est choisi parmi le bore, le titane, le fer, l'aluminium, le zirconium, l'étain, l'hafnium et l'antimoine.

On peut effectuer la réaction avec ledit acide de Lewis selon deux modes de réalisation qui peuvent être utilisés au choix.

5

- Selon un premier mode, on effectue cette réaction avec l'acide de Lewis pur, si ce dernier est à l'état liquide, ou bien avec l'acide de Lewis en solution dans un solvant hydrocarboné inerte, si ledit acide n'est pas à l'état liquide. Ce solvant inerte peut être aliphatique ou aromatique, et il s'agit de préférence du toluène.

10 Dans ces deux cas relatifs à l'état de l'acide de Lewis utilisé, on conduit la réaction à une température comprise entre 20° C et 100° C, et pendant une durée pouvant varier entre quelques minutes et plusieurs heures, en fonction de l'acide de Lewis et du ou des composés d'oxydes métalliques qui sont utilisés.

15 Puis on lave avec un solvant hydrocarboné inerte le support solide qui a été modifié par la réaction précitée, et l'on sèche éventuellement sous vide le support ainsi modifié et lavé.

- Selon un second mode de réalisation qui est particulièrement approprié au cas où l'acide de Lewis se trouve à l'état solide, on effectue ladite réaction avec un excès dudit acide de Lewis, puis on sublime ce dernier sous la pression atmosphérique.

20

* Dans une seconde étape, on prépare d'une manière préformée le complexe de formule $M(Ar)(AlX_4)_3$.

25 Ce complexe est obtenu par réaction, dans ledit solvant Ar, d'un halogénure dudit métal de terre rare M représenté par la formule MX_3 et d'un halogénure d'aluminium représenté par la formule AlX_3 , où X représente un atome du même halogène que précédemment.

Pour ledit solvant Ar, conviennent à titre préférentiel le benzène et le toluène.

De préférence, ledit métal de terre rare M est le néodyme, et l'halogénure correspondant est le trichlorure de néodyme.

Cette réaction entre l'halogénure d'aluminium AlX_3 et l'halogénure de métal de terre rare MX_3 est effectuée de telle manière que le rapport molaire $\text{AlX}_3 / \text{MX}_3$ soit égal ou supérieur à 3. Avantageusement, ce rapport est compris entre 4 et 7.

De plus, cette réaction est de préférence effectuée à une température qui est comprise entre 50°C et 100°C et qui est avantagement voisine de 80°C , pendant un temps de réaction qui est compris entre quelques minutes et plusieurs heures et qui est avantagement proche de 3 heures.

Cette même réaction conduit à une solution qui comprend ledit complexe $\text{M}(\text{Ar})(\text{AlX}_4)_3$, et éventuellement de l'halogénure d'aluminium libre dans le cas où ledit rapport molaire $\text{AlX}_3 / \text{MX}_3$ est choisi supérieur à 3.

* Dans une troisième étape, on effectue la réaction de la solution contenant le complexe de formule $\text{M}(\text{Ar})(\text{AlX}_4)_3$ avec le support solide, qu'il ait été modifié ou pas avec l'acide de Lewis, pour l'obtention d'un catalyseur selon la présente invention.

Plus précisément, on effectue cette dernière réaction à une température qui est de préférence inférieure à 90°C et pendant une durée pouvant varier entre quelques minutes et plusieurs heures. Cette durée est fonction du complexe et du support utilisés et, de préférence, elle est inférieure à 4 heures.

On lave ensuite le produit obtenu au moyen d'un solvant hydrocarboné inerte, pour l'obtention dudit catalyseur.

◇ Selon un second exemple de réalisation de l'invention, le catalyseur est préparé de la manière suivante:

* Selon un premier mode de mise en oeuvre de ce second exemple, on fait réagir, dans un solvant hydrocarboné aromatique Ar , un support solide, constitué d'au moins un composé d'oxyde métallique inorganique ayant été déshydraté et éventuellement déshydroxylé, avec un large excès d'un acide de Lewis constitué d'un halogénure d'aluminium de formule AlX_3 .

On peut se reporter à la seconde étape du premier exemple de réalisation ci-dessus pour la définition des réactifs utilisés (le numéro atomique Z du métal M' de cet acide de Lewis est choisi égal à 13 pour ce second exemple).

Après que ce support solide et ledit halogénure d'aluminium ont réagi l'un avec l'autre en suspension dans ledit solvant, on leur adjoint un halogénure de terre rare MX_3 (où M est un métal de terre rare choisi parmi les métaux ayant un numéro atomique compris entre 57 et 71 dans le tableau périodique des éléments de Mendeleev, et où X est un atome d'un même halogène que celui dudit halogénure d'aluminium AlX_3), pour obtenir la formation *in situ* du complexe précité de formule $M(Ar)(AlX_4)_3$.

On conduit la réaction de formation de ce complexe à une température qui peut varier dans une large mesure et qui est préférentiellement de 90° C. Quant à la durée de réaction entre ledit support solide et l'halogénure d'aluminium AlX_3 , il peut varier entre quelques minutes et plusieurs heures et, à titre préférentiel, il est égal à 1 heure et demie.

On lave ensuite le produit issu de la réaction entre ledit complexe et ledit support solide au moyen d'un solvant hydrocarboné inerte, puis on sèche sous vide ce produit solide.

On procèdera éventuellement à une sublimation sous vide de l'halogénure d'aluminium en excès de ce produit solide.

* Un second mode de mise en oeuvre de ce second exemple se différencie uniquement du premier mode qui vient d'être décrit en ce que l'on fait réagir en même temps, dans ledit solvant hydrocarboné aromatique Ar, ledit support solide avec un large excès dudit halogénure d'aluminium AlX_3 et avec ledit halogénure de terre rare MX_3 , pour obtenir la formation *in situ* dudit complexe $M(Ar)(AlX_4)_3$.

Comme dans le premier mode, on lave ensuite le produit issu de la réaction entre le complexe et le support solide au moyen d'un solvant hydrocarboné inerte, puis on sèche sous vide ce produit solide. Cette réaction peut également être mise en oeuvre sans ou avec sublimation de l'halogénure d'aluminium AlX_3 .

◇ Selon un troisième exemple de réalisation de l'invention, le catalyseur est préparé de la manière suivante:

On fait réagir le catalyseur obtenu selon le premier ou le second exemple de réalisation (le complexe étant préparé d'une manière préformée ou *in situ*, respectivement) avec un composé représenté par la formule AlX_nR_{3-n} , où Al est un atome d'aluminium, X est un atome d'un halogène pouvant être le fluor, le chlore, le brome ou l'iode, R représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyl ayant de 1 à 15 atomes de carbone, et n est un nombre entier pouvant aller de 0 à 3.

A titre de composés AlX_nR_{3-n} , préférentiels, on peut citer, d'une part, le triéthyl aluminium et le triisobutyl aluminium (dans ces deux cas, n est choisi égal à 0) et, d'autre part, le chlorure de diéthyl aluminium (dans ce cas, n est égal à 1).

On effectue cette réaction avec le composé AlX_nR_{3-n} pendant une durée pouvant aller de quelques minutes à plusieurs heures.

On lave ensuite le catalyseur ainsi modifié au moyen d'un solvant hydrocarboné inerte, puis on sèche sous vide le catalyseur modifié et lavé.

On notera que le rapport molaire entre la quantité de composé AlX_nR_{3-n} utilisée comme réactif et la quantité de métal de terre rare utilisée pour l'obtention du complexe précité doit être supérieur à 1,5 et peut varier dans une large mesure.

Un procédé de polymérisation de diènes conjugués selon l'invention consiste à faire réagir, dans un solvant hydrocarboné inerte, au moins un monomère diène conjugué avec ledit catalyseur solide supporté de l'invention, tel que défini ci-dessus, et avec un composé activateur comprenant un trialkyl aluminium ou un hydruure de dialkyl aluminium.

A titre de monomères diènes conjugués pouvant être utilisés dans le procédé de polymérisation de l'invention, on peut par exemple citer le butadiène 1,3 et/ou l'isoprène.

De préférence, on réalise cette réaction de polymérisation à une température comprise entre 40° C et 120° C et, à titre encore plus préférentiel, à une température voisine de 70° C.

Les caractéristiques précitées de la présente invention, ainsi que d'autres, seront mieux comprises à la lecture de la description suivante de plusieurs exemples de réalisation de l'invention, donnés à titre illustratif et non limitatif.

Pour tous les exemples selon l'invention, on a opéré sous argon et on a préalablement
5 séché les solvants utilisés sur un tamis moléculaire de 3 Å sous balayage d'argon. De plus, on a établi les viscosités inhérentes à 25° C dans le toluène, à une concentration de 0,1 g/dl.

Les terres rares qui sont utilisées dans ces exemples pour préparer les différents catalyseurs sont le néodyme, pour les exemples 1 à 10, et le praséodyme, pour l'exemple 12.

Les supports solides qui sont utilisés dans ces exemples comprennent respectivement:

10 - dans les exemples 1 à 10 et dans l'exemple 12, un composé d'oxyde métallique inorganique qui est constitué d'une silice dont la surface spécifique B. E. T. est comprise entre 280 et 355 m²/g, laquelle est commercialisée par la société GRACE DAVISON sous la dénomination « SILICA I 332 » et qui est traitée de la manière suivante.

On soumet 5 g de cette silice « I 332 » à un traitement thermique sous vide, qui
15 comprend successivement une montée en température de 20° C à 100° C en trente minutes, de 100° C à 130° C en trente minutes, de 130° C à 450° C en une heure, un palier de 4 heures à 450° C et une redescente à température ambiante. Suite à ce traitement, le taux de groupes hydroxyles est de 1,4 mmol/g à la surface de la silice; et

- dans l'exemple 11, un composé d'oxyde métallique inorganique qui est constitué
20 d'une silice dont la surface spécifique B. E. T. est comprise entre 175 et 225 m²/g, qui est commercialisée par la société DEGUSSA sous la dénomination « AEROSIL 200 » et qui est traitée de la manière suivante.

On soumet 5 g de cette silice « AEROSIL 200 » à un traitement thermique sous vide, qui comprend successivement une montée en température de 20° C à 100° C en trente minutes,
25 de 100° C à 130° C en trente minutes, de 130° C à 450° C en une heure, un palier de 2 heures à 450° C et une redescente à température ambiante. Suite à ce traitement, le taux de groupes hydroxyles est de 0,7 mmol/g à la surface de la silice.

Dans les exemples qui suivent, on a déterminé les taux d'enchaînements cis des polymères obtenus par la technique utilisant un rayonnement proche-infrarouge, excepté dans
30 l'exemple 5 où l'on a déterminé ces taux par la technique connue sous le nom de RMN¹³C.

EXEMPLE 1:

1) Préparation du catalyseur (complexe formé *in situ*):

5 Dans du toluène, on agite conjointement 4,6 g d'un acide de Lewis constitué d' AlCl_3 (trichlorure d'aluminium) anhydre et 2,37 g de ladite silice « I 332 » traitée thermiquement, à une température de 80°C et pendant 1 heure 30. On obtient ainsi un support solide pour le catalyseur.

On ajoute ensuite 1,71 g de NdCl_3 et on chauffe l'ensemble à 80°C pendant 3 heures.

10 On forme ainsi *in situ* un complexe $\text{Nd}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Me})(\text{AlCl}_4)_3$, où Me est un groupe méthyl et $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Me}$ représente le toluène, utilisé à titre de solvant Ar.

Puis on lave le catalyseur obtenu au moyen de toluène, et on le sèche sous vide. On sublime ensuite sous vide l'excès de AlCl_3 .

15 2) Procédé de polymérisation du butadiène:

On introduit dans un réacteur une suspension constituée de 180 ml d'heptane, additionnée de 85 mg du catalyseur préparé comme indiqué dans cet exemple, et de 3 mmol/l d'un composé activateur constitué d'hydruure de diisobutyl aluminium. On ajoute ensuite 30 ml
20 de butadiène et on porte la température du réacteur à 70°C . Après 60 minutes de réaction, on stoppe la polymérisation par refroidissement du réacteur puis par une précipitation du polymère obtenu dans le méthanol.

On obtient 1,1 g de polybutadiène dont la viscosité inhérente est de 3,12 dl/g et dont le taux d'enchaînements cis est légèrement supérieur à 99 %.

EXEMPLE 2:

1) Préparation du catalyseur (complexe formé *in situ* et addition finale d'un composé de formule AlX_nR_{3-n}):

5

Dans du toluène, on agite conjointement 1,93 g d'un acide de Lewis constitué d' $AlCl_3$ anhydre et 1,71 g de ladite silice « I 332 » traitée thermiquement, à une température de 90° C et pendant 1 heure. On obtient ainsi un support solide pour le catalyseur.

On ajoute ensuite 0,8 g de $NdCl_3$ et on chauffe l'ensemble à 90° C pendant 3 heures 15.

10 On forme ainsi *in situ* un complexe $Nd(\eta^6-C_6H_5Me)(AlCl_4)_3$. Puis on lave le solide obtenu au moyen de toluène et on le sèche sous vide. On sublime ensuite l'excès d' $AlCl_3$ sous vide et à 130° C.

Puis on traite dans du toluène 1 g de ce solide par 10 ml d'une solution molaire de triéthyl aluminium (représentée par la formule susmentionnée AlX_nR_{3-n} avec $n=0$). On lave à 15 l'heptane le catalyseur obtenu et on le sèche sous vide.

2) Procédé de polymérisation du butadiène:

On introduit dans un réacteur une suspension constituée de 180 ml d'heptane, 20 additionnée de 85 mg du catalyseur préparé comme indiqué dans cet exemple, et de 3 mmol/l d'un composé activateur constitué d'hydruure de diisobutyl aluminium. On ajoute ensuite 30 ml de butadiène et on porte la température du réacteur à 70° C. Après 30 minutes de réaction, on stoppe la polymérisation par refroidissement du réacteur puis par une précipitation du polymère obtenu dans le méthanol.

25 On obtient 6,5 g de polybutadiène dont la viscosité inhérente est de 2,28 dl/g et dont le taux d'enchaînements cis est légèrement supérieur à 99 %.

EXEMPLE 3:**1) Préparation du catalyseur (complexe préformé et addition finale d'un composé de formule AlX_nR_{3-n}):**

5

On ajoute environ 30 ml d'un acide de Lewis constitué de $TiCl_4$ (tétrachlorure de titane) à 1 g de ladite silice « I 332 » traitée thermiquement. On agite l'ensemble à une température de $80^\circ C$ et pendant 1 heure, puis on lave le solide obtenu à l'heptane. On obtient ainsi un support solide pour le catalyseur.

10 Puis, indépendamment de ce support solide, on agite conjointement dans du toluène 1,09 g d' $AlCl_3$ anhydre et 0,41 g de $NdCl_3$, à une température de $90^\circ C$ et pendant 3 heures. On obtient ainsi une solution comprenant un complexe $Nd(\eta^6-C_6H_5Me)(AlCl_4)_3$.

On fait ensuite réagir le support solide précité avec ce complexe, pendant 1 heure et à $90^\circ C$. On lave le solide obtenu au moyen de toluène, puis on le sèche sous vide.

15 Puis on fait réagir à froid 0,57 g du solide ainsi obtenu avec 8 ml d'une solution molaire de triéthyl aluminium. Puis on lave à l'heptane le catalyseur ainsi obtenu, et on le sèche sous vide.

2) Procédé de polymérisation du butadiène:

20

On introduit dans un réacteur une suspension constituée de 180 ml d'heptane, additionnée de 83 mg du catalyseur préparé comme indiqué dans cet exemple, et de 3 mmol/l d'un composé activateur constitué d'hydru de diisobutyl aluminium. On ajoute ensuite 30 ml de butadiène et on porte la température du réacteur à $70^\circ C$. Après 15 minutes de réaction, on stoppe la polymérisation par refroidissement du réacteur puis par une précipitation du polymère obtenu dans le méthanol.

25

On obtient 11,1 g de polybutadiène dont la viscosité inhérente est de 2,20 dl/g et dont le taux d'enchaînements cis est légèrement supérieur à 99 %.

EXEMPLE 4:**1) Préparation du catalyseur (complexe préformé et addition finale d'un composé de formule AlX_nR_{3-n}):**

5

On place dans un four un mélange de 2,35 g de ladite silice « I 332 » traitée thermiquement et de 1,21 g d'un acide de Lewis constitué de $ZrCl_4$ (tétrachlorure de zirconium). On y sublime sous pression atmosphérique le $ZrCl_4$ à une température de 300° C et pendant une demi-heure. On obtient ainsi un support solide pour le catalyseur.

10 Puis, indépendamment de ce support solide, on agite conjointement dans du toluène 0,73 g d' $AlCl_3$ anhydre et 0,36 g de $NdCl_3$, à une température de 90° C et pendant 3 heures. On obtient ainsi une solution comprenant un complexe $Nd(\eta^6-C_6H_5Me)(AlCl_4)_3$.

15 On fait ensuite réagir 0,9 g du support solide précité avec ce complexe, pendant 16 heures et demie et à 80° C. On lave le solide obtenu au moyen de toluène, puis on le sèche sous vide.

Puis on fait réagir le solide ainsi obtenu avec 10 ml d'une solution molaire de triéthyl aluminium. Puis on lave à l'heptane le catalyseur ainsi obtenu, et on le sèche sous vide.

2) Procédé de polymérisation du butadiène:

20

On introduit dans un réacteur une suspension constituée de 180 ml d'heptane, additionnée de 71 mg du catalyseur préparé comme indiqué dans cet exemple, et de 3 mmol/l d'un composé activateur constitué d'hydru de diisobutyl aluminium. On ajoute ensuite 30 ml de butadiène et on porte la température du réacteur à 70° C. Après 60 minutes de réaction, on stoppe la polymérisation par refroidissement du réacteur puis par une précipitation du polymère obtenu dans le méthanol.

25

On obtient 0,8 g de polybutadiène dont la viscosité inhérente est de 2,25 dl/g et dont le taux d'enchaînements cis est légèrement supérieur à 99 %.

EXEMPLE 5:**1) Préparation du catalyseur (avec complexe préformé et addition finale d'un composé de formule AlX_nR_{3-n}):**

5

On ajoute 11 ml d'une solution molaire d'un acide de Lewis constitué de BCl_3 (trichlorure de bore) dans de l'heptane, à 1,7 g de ladite silice « I 332 » traitée thermiquement et placée dans de l'heptane. On agite l'ensemble à une température de 70° C et pendant 2 heures et 20 minutes, puis on lave le solide obtenu à l'heptane. On obtient ainsi un support solide pour le catalyseur.

Puis, indépendamment de ce support solide, on agite conjointement dans du toluène 1,76 g d' $AlCl_3$ anhydre et 0,68 g de $NdCl_3$, à une température de 90° C et pendant 3 heures. On obtient ainsi une solution comprenant un complexe $Nd(\eta^6-C_6H_5Me)(AlCl_4)_3$.

On fait ensuite réagir le support solide précité avec ce complexe, pendant 3 heures et à 90° C. On lave le solide obtenu au moyen de toluène, puis on le sèche sous vide.

Puis on fait réagir le solide ainsi obtenu avec 10 ml d'une solution molaire de triéthyl aluminium. On lave ensuite à l'heptane le catalyseur ainsi obtenu, et on le sèche sous vide.

2) Procédé de polymérisation du butadiène:

20

On introduit dans un réacteur une suspension constituée de 180 ml d'heptane, additionnée de 35 mg du catalyseur préparé comme indiqué dans cet exemple, et de 3 mmol/l d'un composé activateur constitué d'hydruure de diisobutyl aluminium. On ajoute ensuite 30 ml de butadiène et on porte la température du réacteur à 70° C. Après 15 minutes de réaction, on stoppe la polymérisation par refroidissement du réacteur puis par une précipitation du polymère obtenu dans le méthanol.

On obtient 10,4 g de polybutadiène dont la viscosité inhérente est de 2,15 dl/g et dont le taux d'enchaînements cis est légèrement supérieur à 99 %.

3) Procédé de polymérisation de l'isoprène:

On introduit dans un réacteur un mélange comprenant 116 ml de cyclohexane, 35 mg du catalyseur préparé comme indiqué dans cet exemple, 3 mmol/l d'un composé activateur constitué d'hydruure de diisobutyl aluminium, et 14,7 ml d'isoprène. On porte la température du réacteur à 60° C. Après 20 heures de réaction, on stoppe la polymérisation par ajout de méthanol. On stabilise le polyisoprène obtenu et on le sèche sous vide.

On obtient 8,9 g de polyisoprène dont la viscosité inhérente est de 6,5 dl/g et dont le taux d'enchaînements cis est de 95,8 %.

Selon une variante de mise en oeuvre de ce procédé, on introduit dans le réacteur 30 mg dudit catalyseur au lieu de 35 mg, les autres conditions réactionnelles étant inchangées, y compris la température du réacteur. Après 1 heure de réaction (au lieu des 20 heures précitées), on stoppe la polymérisation par ajout de méthanol, puis on stabilise le polyisoprène obtenu et on le sèche sous vide.

On obtient à présent 2,8 g de polyisoprène dont la viscosité inhérente est de 4 dl/g et dont le taux d'enchaînements cis est de 96,1 %.

EXEMPLE 6:

1) Préparation du catalyseur (complexe préformé et addition finale d'un composé de formule AlX_nR_{3-n}):

On ajoute 1,2 ml d'un acide de Lewis constitué de $SnCl_4$ (tétrachlorure d'étain) à 1,5 g de ladite silice « I 332 » traitée thermiquement et placée dans du toluène. On agite l'ensemble à une température de 100° C et pendant 5 heures, puis on lave le solide obtenu au toluène. On obtient ainsi un support solide pour le catalyseur.

Puis, indépendamment de ce support solide, on agite conjointement dans du toluène 1,9 g d' AlCl_3 anhydre et 0,68 g de NdCl_3 , à une température de 90°C et pendant 3 heures. On obtient ainsi une solution comprenant un complexe $\text{Nd}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Me})(\text{AlCl}_4)_3$.

On fait ensuite réagir le support solide précité avec ce complexe, pendant 3 heures et à 90°C . On lave le solide obtenu au moyen de toluène, puis on le sèche sous vide.

Puis on fait réagir le solide ainsi obtenu avec 10 ml d'une solution molaire de triéthyl aluminium. On lave ensuite à l'heptane le catalyseur ainsi obtenu, et on le sèche sous vide.

2) Procédé de polymérisation du butadiène:

On introduit dans un réacteur une suspension constituée de 180 ml d'heptane, additionnée de 77 mg du catalyseur préparé comme indiqué dans cet exemple, et de 3 mmol/l d'un composé activateur constitué d'hydru de diisobutyl aluminium. On ajoute ensuite 30 ml de butadiène et on porte la température du réacteur à 70°C . Après 15 minutes de réaction, on stoppe la polymérisation par refroidissement du réacteur puis par une précipitation du polymère obtenu dans le méthanol.

On obtient 9,5 g de polybutadiène dont la viscosité inhérente est de 5,22 dl/g et dont le taux d'enchaînements cis est légèrement supérieur à 99 %.

EXEMPLE 7:

1) Préparation du catalyseur (complexe formé *in situ* et addition finale d'un composé de formule $\text{AlX}_n\text{R}_{3-n}$):

Dans du toluène, on agite conjointement 3,24 g d'un acide de Lewis constitué d' AlCl_3 anhydre et 1,81 g de ladite silice « I 332 » traitée thermiquement, à une température de 80°C et pendant 2 heures et demie. On obtient ainsi un support solide pour le catalyseur.

On ajoute ensuite 1,44 g de NdCl_3 et on chauffe l'ensemble à 80°C pendant 3 heures. On forme ainsi *in situ* un complexe $\text{Nd}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Me})(\text{AlCl}_4)_3$. Puis on lave le solide obtenu au

moyen de toluène et d'heptane, et on le sèche sous vide. On sublime ensuite l'excès d' AlCl_3 sous vide et à 130°C .

Puis on fait réagir, dans de l'heptane et à 50°C , ce solide avec 20 ml d'une solution de chlorure de diéthyl aluminium de masse molaire 1,15 M dans de l'heptane (représentée par la
 5 formule susmentionnée $\text{AlX}_n\text{R}_{3-n}$ avec $n=1$). On lave trois fois et à froid au moyen de 50 ml d'heptane le catalyseur obtenu, et on le sèche sous vide.

2) Procédé de polymérisation du butadiène:

10 On introduit dans un réacteur une suspension constituée de 180 ml d'heptane, additionnée de 80 mg du catalyseur préparé comme indiqué dans cet exemple, et de 3 mmol/l d'un composé activateur constitué d'hydruure de diisobutyl aluminium. On ajoute ensuite 30 ml de butadiène et on porte la température du réacteur à 70°C . Après 60 minutes de réaction, on stoppe la polymérisation par refroidissement du réacteur puis par une précipitation du
 15 polymère obtenu dans le méthanol.

On obtient 0,46 g de polybutadiène dont la viscosité inhérente est de 4,50 dl/g et dont le taux d'enchaînements cis est légèrement supérieur à 99 %.

20 EXEMPLE 8:

1) Préparation du catalyseur (complexe préformé et addition finale d'un composé de
 formule $\text{AlX}_n\text{R}_{3-n}$):

25 On ajoute à 1,1 g de ladite silice « I 332 » traitée thermiquement environ 30 ml d'un acide de Lewis constitué de TiCl_4 . On agite l'ensemble à une température de 80°C et pendant une heure, puis on lave le solide obtenu à l'heptane. On obtient ainsi un support solide pour le catalyseur.

On ajoute ensuite à 0,61 g de ce support 0,21 g de NdCl_3 et 0,23 g d' AlCl_3 , puis on agite l'ensemble à 90°C et pendant 2 jours. On forme ainsi *in situ* un complexe $\text{Nd}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Me})(\text{AlCl}_4)_3$. Puis on lave le solide obtenu au toluène, et on le sèche sous vide.

On fait ensuite réagir ce solide avec 5 ml d'une solution de triéthyl aluminium 1,25 M, à température ambiante et pendant 3 heures. Puis on lave à l'heptane le catalyseur obtenu, et on le sèche sous vide.

2) Procédé de polymérisation du butadiène:

On introduit dans un réacteur une suspension constituée de 180 ml d'heptane, additionnée de 66 mg du catalyseur préparé comme indiqué dans cet exemple, et de 3 mmol/l d'un composé activateur constitué d'hydruure de diisobutyl aluminium. On ajoute ensuite 30 ml de butadiène et on porte la température du réacteur à 70°C . Après 30 minutes de réaction, on stoppe la polymérisation par refroidissement du réacteur puis par une précipitation du polymère obtenu dans le méthanol.

On obtient 6,1 g de polybutadiène dont la viscosité inhérente est de 2,25 dl/g et dont le taux d'enchaînements cis est légèrement supérieur à 99 %.

EXEMPLE 9:

1) Préparation du catalyseur (avec complexe préformé et addition finale d'un composé de formule $\text{AlX}_n\text{R}_{3-n}$):

On ajoute 0,6 ml d'une solution d'un acide de Lewis constitué de SbCl_5 (pentachlorure d'antimoine) dans de l'heptane, à 1,78 g de ladite silice « I 332 » traitée thermiquement. On agite l'ensemble à température ambiante et pendant 2 heures. On obtient ainsi un support solide pour le catalyseur.

Puis, indépendamment de ce support solide, on agite conjointement dans du toluène 1,55 g de NdCl_3 et 0,62 g d' AlCl_3 , à une température de 90°C et pendant 3 heures. On obtient ainsi une solution comprenant un complexe $\text{Nd}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Me})(\text{AlCl}_4)_3$.

On fait ensuite réagir le support solide précité avec ce complexe, pendant 4 heures et à 80°C . On lave le solide obtenu avec du toluène, puis on le fait réagir avec 14 ml d'une solution molaire de triéthyl aluminium. On lave ensuite à l'heptane le catalyseur ainsi obtenu, et on le sèche sous vide.

2) Procédé de polymérisation du butadiène:

On introduit dans un réacteur une suspension constituée de 180 ml d'heptane, additionnée de 32,5 mg du catalyseur préparé comme indiqué dans cet exemple, et de 3 mmol/l d'un composé activateur constitué d'hydruure de diisobutyl aluminium. On ajoute ensuite 30 ml de butadiène et on porte la température du réacteur à 70°C . Après 30 minutes de réaction, on stoppe la polymérisation par refroidissement du réacteur puis par une précipitation du polymère obtenu dans le méthanol.

On obtient 4 g de polybutadiène dont la viscosité inhérente est de 4,39 dl/g et dont le taux d'enchaînements cis est légèrement supérieur à 99 %.

EXEMPLE 10:

1) Préparation du catalyseur (avec complexe préformé et addition finale d'un composé de formule $\text{AlX}_n\text{R}_{3-n}$):

On place dans un four un mélange de 1,47 g de ladite silice « I 332 » traitée thermiquement et 0,67 g de HfCl_4 (tétrachlorure d'hafnium). On sublime sous pression atmosphérique le HfCl_4 à une température de 300°C . On obtient ainsi un support solide pour le catalyseur.

Puis, indépendamment de ce support solide, on agite conjointement dans du toluène 0,7 g de NdCl_3 et 1,51 g d' AlCl_3 , à une température de 90°C et pendant 3 heures. On obtient ainsi une solution comprenant un complexe $\text{Nd}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Me})(\text{AlCl}_4)_3$.

On fait ensuite réagir le support solide précité avec ce complexe, pendant 2 heures et à 90°C . On lave le solide obtenu avec du toluène, puis on le fait réagir avec 19 ml d'une solution 1,1 molaire de triéthyl aluminium. On lave ensuite à l'heptane le catalyseur ainsi obtenu, et on le sèche sous vide.

2) Procédé de polymérisation du butadiène:

10

On introduit dans un réacteur une suspension constituée de 180 ml d'heptane, additionnée de 108,5 mg du catalyseur préparé comme indiqué dans cet exemple, et de 3 mmol/l d'un composé activateur constitué d'hydruure de diisobutyl aluminium. On ajoute ensuite 30 ml de butadiène et on porte la température du réacteur à 70°C . Après 20 minutes de réaction, on stoppe la polymérisation par refroidissement du réacteur puis par une précipitation du polymère obtenu dans le méthanol.

15

On obtient 4,25 g de polybutadiène dont la viscosité inhérente est de 4 dl/g et dont le taux d'enchaînements cis est légèrement supérieur à 99 %.

20

EXEMPLE 11:

1) Préparation du catalyseur (avec complexe préformé et addition finale d'un composé de formule $\text{AlX}_n\text{R}_{3-n}$):

25

On ajoute 6 ml d'une solution molaire d'un acide de Lewis constitué de BCl_3 dans de l'heptane, à 2,69 g de ladite silice « AEROSIL 200 » traitée thermiquement et placée dans de l'heptane. On agite l'ensemble à une température de 70°C et pendant 1 heure, puis on lave le solide obtenu et on le sèche sous vide. On obtient ainsi un support solide pour le catalyseur.

Puis, indépendamment de ce support solide, on agite conjointement dans du toluène 0,6 g de NdCl_3 et 1,6 g d' AlCl_3 , à une température de 90°C et pendant 3 heures. On obtient ainsi une solution comprenant un complexe $\text{Nd}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Me})(\text{AlCl}_4)_3$.

On fait ensuite réagir le support solide précité avec ce complexe, pendant 4 heures et à 80°C . On lave le solide obtenu avec du toluène, puis on le fait réagir avec 10 ml d'une solution molaire de triéthyl aluminium. On lave ensuite à l'heptane le catalyseur ainsi obtenu, et on le sèche sous vide.

2) Procédé de polymérisation du butadiène:

On introduit dans un réacteur une suspension constituée de 180 ml d'heptane, additionnée de 68,5 mg du catalyseur préparé comme indiqué dans cet exemple, et de 3 mmol/l d'un composé activateur constitué d'hydruure de diisobutyl aluminium. On ajoute ensuite 30 ml de butadiène et on porte la température du réacteur à 70°C . Après 30 minutes de réaction, on stoppe la polymérisation par refroidissement du réacteur puis par une précipitation du polymère obtenu dans le méthanol.

On obtient 0,40 g de polybutadiène dont la viscosité inhérente est de 4 dl/g et dont le taux d'enchaînements cis est de 99 %.

EXEMPLE 12:

1) Préparation du catalyseur (avec complexe préformé et addition finale d'un composé de formule $\text{AlX}_n\text{R}_{3-n}$):

On ajoute 7,9 ml d'une solution molaire d'un acide de Lewis constitué de BCl_3 dans de l'heptane, à 1,23 g de ladite silice « GRACE 332 » traitée thermiquement et placée dans de l'heptane. On agite l'ensemble à une température de 70°C et pendant 1 heure, puis on lave le solide obtenu et on le sèche sous vide. On obtient ainsi un support solide pour le catalyseur.

Puis, indépendamment de ce support solide, on agite conjointement dans du toluène 0,42 g de PrCl_3 (trichlorure de praséodyme) et 1,58 g d' AlCl_3 , à une température de 90°C et pendant 1 heure 30 minutes. On obtient ainsi une solution comprenant un complexe de formule $\text{Pr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Me})(\text{AlCl}_4)_3$.

On fait ensuite réagir le support solide précité avec ce complexe, pendant 1 heure 30 minutes et à 90°C . On lave le solide obtenu avec du toluène, puis on le fait réagir avec 8,2 ml d'une solution 1,15 molaire de triéthyl aluminium. On lave ensuite à l'heptane le catalyseur ainsi obtenu, et on le sèche sous vide.

2) Procédé de polymérisation du butadiène:

On introduit dans un réacteur une suspension constituée de 180 ml d'heptane, additionnée de 68,5 mg du catalyseur préparé comme indiqué dans cet exemple, et de 3 mmol/l d'un composé activateur constitué d'hydruure de diisobutyl aluminium. On ajoute ensuite 30 ml de butadiène et on porte la température du réacteur à 70°C . Après 30 minutes de réaction, on stoppe la polymérisation par refroidissement du réacteur puis par une précipitation du polymère obtenu dans le méthanol.

On obtient 2,54 g de polybutadiène dont la viscosité inhérente est de 3 dl/g et dont le taux d'enchaînements cis est de 98 %.

Ces exemples montrent qu'un catalyseur solide supporté selon la présente invention permet d'obtenir des polymères diéniques très stéréospécifiques en cis.

On notera qu'un catalyseur selon l'invention présente l'avantage de ne pas nécessiter une synthèse préalable d'un dérivé organique de terre rare, tel qu'un carboxylate, en vue de solubiliser avec une dispersion satisfaisante cette terre rare dans un solvant hydrocarboné.

On notera par ailleurs que ce catalyseur solide supporté selon l'invention présente l'avantage de présenter une activité élevée et stable, indépendamment de la quantité de composé de formule $\text{AlX}_n\text{R}_{3-n}$ qui est utilisée pour sa préparation. On peut ainsi utiliser par exemple un large excès de trialkyl aluminium à titre de composé de formule $\text{AlX}_n\text{R}_{3-n}$, avec une activité catalytique satisfaisante.

REVENDEICATIONS

1) Catalyseur solide supporté utilisable pour la polymérisation de diènes conjugués, caractérisé en ce qu'il comprend le produit de la réaction

A) d'un complexe représenté par la formule $M(Ar)(AlX_4)_3$, où M est un métal de terre rare choisi parmi les métaux ayant un numéro atomique compris entre 57 et 71 dans le tableau périodique des éléments de Mendeleev, où Ar est un solvant hydrocarboné aromatique, où Al est un atome d'aluminium et où X est un atome d'un halogène pouvant être le fluor, le chlore, le brome ou l'iode,

B) d'un support solide comprenant au moins un composé d'oxyde métallique inorganique.

2) Catalyseur solide supporté selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit support solide comprend de la silice.

3) Catalyseur solide supporté selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'il comprend en outre un composé représenté par la formule AlX_nR_{3-n} , où Al est un atome d'aluminium, X est un atome d'un halogène pouvant être le fluor, le chlore, le brome ou l'iode, R représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyl ayant de 1 à 15 atomes de carbone, et n est un nombre entier pouvant aller de 0 à 3.

4) Catalyseur solide supporté selon la revendication 3, caractérisé en ce que ledit composé AlX_nR_{3-n} est le triéthyl aluminium, le triisobutyl aluminium ou le chlorure de diéthyl aluminium.

5) Catalyseur solide supporté selon une des revendications précédentes, caractérisé en ce que ledit métal de terre rare M est le néodyme.

6) Catalyseur solide supporté selon une des revendications précédentes, caractérisé en ce que ledit halogène X est le chlore.

7) Catalyseur solide supporté selon une des revendications précédentes, caractérisé en ce que ledit support solide comprend le produit de la réaction dudit ou desdits composés d'oxydes métalliques inorganiques avec un acide de Lewis de formule $M'X_n$, où n est un nombre entier allant de 3 à 5, où X représente un atome d'un halogène pouvant être le fluor, le chlore, le brome ou l'iode et où M' est un métal dont le numéro atomique Z vérifie l'une au choix des deux conditions suivantes:

$$Z \in \{5; 13; 22; 26; 40; 50; 51; 72\}, \text{ et}$$

$$Z \text{ allant de } 57 \text{ à } 71.$$

8) Catalyseur solide supporté selon une des revendications précédentes, caractérisé en ce que ledit métal M' est choisi parmi le bore, le titane, le fer, l'aluminium, le zirconium, l'étain, l'hafnium et l'antimoine.

9) Procédé de préparation d'un catalyseur solide supporté, ledit catalyseur étant tel que défini à l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il consiste

- dans une première étape, à préparer ledit support solide,
- dans une seconde étape, à préparer ledit complexe de formule $M(Ar)(AlX_4)_3$ par réaction, dans ledit solvant hydrocarboné aromatique Ar , d'un halogénure dudit métal de terre rare M représenté par la formule MX_3 et d'un même halogénure d'aluminium représenté par la formule AlX_3 ,

- dans une troisième étape, à faire réagir ledit complexe avec ledit support solide, pour obtenir ledit catalyseur.

10) Procédé de préparation selon la revendication 9, caractérisé en ce qu'il consiste à effectuer ladite réaction entre ledit halogénure d'aluminium AlX_3 et ledit halogénure de métal de terre rare MX_3 de manière que le rapport molaire AlX_3 / MX_3 soit égal ou supérieur à 3.

11) Procédé de préparation selon la revendication 10, caractérisé en ce qu'il consiste à effectuer ladite réaction de telle manière que ledit rapport molaire soit compris entre 4 et 7.

12) Procédé de préparation d'un catalyseur solide supporté, ledit catalyseur étant tel que défini à l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce qu'il consiste

- dans une première étape, à faire réagir dans ledit solvant hydrocarboné aromatique Ar ledit support solide avec un excès d'un halogénure d'aluminium représenté par la formule AlX_3 et,

- dans une seconde étape, à faire réagir le produit de ladite première étape avec un même halogénure dudit métal de terre rare représenté par la formule MX_3 , pour obtenir la formation dudit catalyseur comprenant ledit complexe $M(Ar)(AlX_4)_3$.

10

13) Procédé de préparation d'un catalyseur solide supporté, ledit catalyseur étant tel que défini à l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce qu'il consiste à faire réagir d'une manière concomitante, dans ledit solvant hydrocarboné aromatique Ar, ledit support solide avec un excès d'un halogénure d'aluminium AlX_3 et avec un même halogénure de terre rare MX_3 , pour obtenir la formation dudit catalyseur comprenant ledit complexe $M(Ar)(AlX_4)_3$.

15

14) Procédé de préparation selon une des revendications 9 à 13, caractérisé en ce qu'il consiste à faire réagir ledit catalyseur avec un composé représenté par la formule AlX_nR_{3-n} , où Al est un atome d'aluminium, X est un atome d'un halogène pouvant être le fluor, le chlore, le brome ou l'iode, R représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyl ayant de 1 à 15 atomes de carbone, et n est un nombre entier pouvant aller de 0 à 3.

20

15) Procédé de préparation selon la revendication 14, caractérisé en ce qu'il consiste à utiliser le triéthyl aluminium, le triisobutyl aluminium ou le chlorure de diéthyl aluminium pour ledit composé de formule AlX_nR_{3-n} .

25

16) Procédé de préparation selon une des revendications 9 à 15, caractérisé en ce qu'il consiste à déshydrater ledit ou lesdits composés d'oxydes métalliques inorganiques puis de les déshydroxyler partiellement par traitement thermique à une température comprise entre 300° C et 800° C, en vue de préparer ledit support solide.

30

17) Procédé de préparation selon une des revendications 9 à 16, caractérisé en ce qu'il consiste à utiliser pour ledit support solide le produit de la réaction dudit ou desdits composés d'oxydes métalliques inorganiques avec un acide de Lewis de formule $M'X_n$, où n est un nombre entier allant de 3 à 5, où X représente un atome d'un halogène pouvant être le fluor, le chlore, le brome ou l'iode et où M' est un métal dont le numéro atomique Z vérifie l'une au choix des deux conditions suivantes:

$$Z \in \{5; 13; 22; 26; 40; 50; 51; 72\}, \text{ et}$$

Z allant de 57 à 71.

18) Procédé de préparation selon la revendication 17, caractérisé en ce qu'il consiste à utiliser pour ledit métal M' le bore, le titane, le fer, l'aluminium, le zirconium, l'étain, l'hafnium ou l'antimoine.

19) Procédé de préparation selon la revendication 17 ou 18, caractérisé en ce qu'il consiste à faire réagir ledit acide de Lewis de formule $M'X_n$ à l'état solide et en excès avec ledit ou lesdits composés d'oxydes métalliques inorganiques, puis à sublimer ledit acide.

20) Procédé de préparation selon la revendication 17 ou 18, caractérisé en ce qu'il consiste à faire réagir ledit acide de Lewis de formule $M'X_n$, en solution dans un solvant hydrocarboné inerte, avec ledit ou lesdits composés d'oxydes métalliques inorganiques.

21) Procédé de polymérisation de diènes conjugués dans un solvant hydrocarboné inerte consistant à utiliser un catalyseur solide supporté, caractérisé en ce qu'il consiste à utiliser, à titre de catalyseur solide supporté, un catalyseur préparé selon un procédé tel que défini à l'une des revendications 9 à 20, et à ajouter à ce catalyseur un composé activateur comprenant un trialkyl aluminium ou un hydruure de dialkyl aluminium.

22) Procédé de polymérisation selon la revendication 21, caractérisé en ce qu'il consiste à utiliser à titre de diènes conjugués le butadiène 1, 3 et/ou l'isoprène.



THIS PAGE BLANK (USPTO)